

过渡金属、Zr、Ce三元SCR催化剂  
的制备和性能\*

刘海弟 李伟曼 李文辉 陈运法

(中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室 北京 100190)

**摘要** 制备了由过渡金属  $M(M=Cr, Mn, V, Fe, Cu, Co)$  与 Zr、Ce 氧化物组成的三元选择性催化还原(SCR)催化剂, 用低温氮吸附(BET)、X射线衍射分析(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、氨-程序升温脱附( $NH_3$ -TPD)、氢-程序升温还原( $H_2$ -TPR)等手段表征了样品的比表面和孔结构、晶体结构、元素价态、酸性位类型以及氧化还原能力, 研究了催化剂的性能。结果表明, Mn-Zr-Ce 三元催化剂的低温( $<200^\circ C$ )活性较好, 但是高温( $>250^\circ C$ )活性较差; Cr-Zr-Ce 三元催化剂在低温和高温( $100-300^\circ C$ )下性能均比较稳定, V-Zr-Ce 三元催化剂在低温( $<200^\circ C$ )下性能较差, 但是其高温( $300^\circ C$ 左右)活性不断提高。研究了以上3种催化剂的耐硫性, 并结合测试结果解释和分析了上述实验现象。

**关键词** 无机非金属材料, 氧化铈, 氧化锆, 过渡金属, 氮氧化物, 选择性催化还原

分类号 TB321, X506

文章编号 1005-3093(2016)02-0123-08

Preparation and Characterization of Ternary SCR Catalysts  
Consisted of Transition Metal Oxide, Zirconia and Ceira

LIU Haidi\*\* LI Weiman LI Wenhui CHEN Yunfa

(State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

\*Supported by the Strategic Priority Research Program B of Chinese Academy of Sciences No.XDB05050400, National Natural Science Foundation of China No.21107111, and Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences No.KZCX2-EW-403.

Manuscript received February 15, 2015; in revised form May 21, 2015.

\*\*To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)82544893, E-mail: liuhaidi@ipe.ac.cn

**ABSTRACT** Ternary selective catalytic reduction (SCR) catalysts composed of transition metal oxide  $MO_x$  ( $M=Cr, Mn, V, Fe, Cu, Co$ ), zirconia and ceria were prepared. The catalysts were characterized in terms of surface area, pore structure, crystal structure, element valence state, type of acidic sites and redox ability and catalytical properties by means of low-temperature  $N_2$  adsorption (BET), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS),  $NH_3$ -temperature programmed desorption ( $NH_3$ -TPD) and  $H_2$ -temperature programmed reduction ( $H_2$ -TPR) methods. The results show that the ternary catalyst of Mn-Zr-Ce oxides exhibited good low-temperature ( $<200^\circ C$ ) activity, but poor high-temperature ( $>250^\circ C$ ) activity. The ternary catalyst of Cr-Zr-Ce oxides showed good and stable activity in the whole temperature range  $100-300^\circ C$ . The ternary catalyst of V-Zr-Ce oxides was very poor in catalyzing the SCR reaction at low temperature ( $<200^\circ C$ ), but exhibited better performance at high temperature (around  $300^\circ C$ ). The sulphur-tolerance of the as-made samples were also investigated. All the phenomena observed were explained on the basis of the characterization results of the as-made samples.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, ceria, zirconia, transition metal,  $NO_x$ , SCR

氮氧化物( $NO_x$ )是导致我国严重空气污染的重

要污染物之一。目前我国的酸雨污染已经从硫沉降过渡为氮、硫同时沉降。 $NO_x$ 、硫氧化物和可挥发性有机物(VOCs)对大气复合污染的作用强烈<sup>[1, 2]</sup>, 能显著提高灰霾产生和增长速度及大气的氧化能力。钒-钨-钛三元SCR催化剂可在 $300-400^\circ C$ 实现氨对 $NO_x$ 的还原, 并产生无害的氮气, 国产钒-钨-钛SCR

\* 中国科学院先导专项B(XDB05050400), 国家自然科学基金21107111和中国科学院知识创新工程重要方向项目KZCX2-EW-403资助。

2015年2月15日收到初稿; 2015年5月21日收到修改稿。

本文联系人: 刘海弟

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.088

催化剂已应用于燃煤电站的尾气脱硝。但是,目前工业窑炉、水泥窑、冶金烧结机等特殊的 $\text{NO}_x$ 排放源的尾气温度往往低于 $250^\circ\text{C}$ ,甚至低于 $180^\circ\text{C}$ ,不能使用钒-钨-钛三元SCR催化剂。因此开发在低温范围( $150\text{--}300^\circ\text{C}$ )具有催化活性的SCR催化剂,有重要的实际意义和良好的应用前景。

铈基低温SCR催化剂是重要的低温SCR催化体系之一,其中Mn、V、Fe、Cu、Cr等过渡金属元素都已作为低温SCR催化剂的活性元素加以研究<sup>[3-8]</sup>。氧化铈和过渡金属构成的二氧化物催化剂,也因其良好的催化性能而有望得到工业应用。本文使用Cr、Mn、V、Cu、Co和Fe制备M-Zr-Ce三元SCR催化剂(M=过渡金属),研究不同过渡金属元素对样品SCR催化性能的影响,并通过 $\text{NH}_3$ -TPD和 $\text{H}_2$ -TPR等分析手段研究这3种元素影响SCR催化效果的原因。

## 1 实验方法

### 1.1 主要原料和试剂

二氧化硅小球载体,粒度 $0.4\text{ mm}$ 左右;无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、硝酸铈( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铬( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锆( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )、一水合柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、硝酸锰( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , 50%溶液质量分数)、硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )和硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )均为分析纯; $\text{NO}_x$ 标准气( $1000\text{ }\mu\text{L/LNO}_x$ +平衡氮气)、 $\text{NH}_3$ 标准气( $2000\text{ }\mu\text{L/LNH}_3$ +平衡氮气)、 $\text{SO}_2$ 标准气( $1000\text{ }\mu\text{L/LSO}_2$ +平衡氮气)和合成空气,实验中的用水均为去离子水。

### 1.2 样品制备

实验用样品中过渡金属离子与Zr和Ce的物质的量比例为 $6:1:3$ ,样品命名为M-Zr-Ce(M=Cr, Mn, V, Cu, Co, Fe),各样品的负载量为 $2\text{ mmol}$ 金属离子/g二氧化硅小球载体。使用Cr、Mn、Fe、Cu和Co制备样品时,先将适量的过渡金属硝酸盐(或溶液)、硝酸铈和硝酸锆溶于无水乙醇中,再将二氧化硅小球载体投入其中。然后用电炉将其在振荡条件下加热蒸干,再将初步负载的二氧化硅小球在 $100^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 $5\text{ h}$ ,最后在马弗炉中空气气氛下灼烧。升温程序为:室温至 $450^\circ\text{C}$ ( $2^\circ\text{C/min}$ ), $450^\circ\text{C}$ 下保持 $4\text{ h}$ 。制备样品V-Zr-Ce时,先将适量硝酸铈、硝酸锆和一水合柠檬酸溶于水中,再溶入适量偏钒酸铵,一水合柠檬酸和偏钒酸铵的物质的量比例为 $3:1$ ,再投入二氧化硅小球载体,在电炉上振荡条件下加热蒸干,然后在 $100^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 $5\text{ h}$ ,再按前述

步骤灼烧,得到V-Zr-Ce催化剂样品。

### 1.3 样品表征

用Smartlab(9)型X射线衍射分析仪(XRD)分析样品的X射线衍射图(测试条件:Cu  $K_\alpha$ , Ni滤波,管电压 $40\text{ kV}$ ,电流 $30\text{ mA}$ , $\lambda=0.15418\text{ nm}$ , $2\theta$ 范围 $5^\circ\text{--}90^\circ$ ;步长 $0.02^\circ$ );用SSA-7300孔径比表面分析仪测定其比表面积(样品在 $150^\circ\text{C}$ 、抽真空状态下处理 $3\text{ h}$ );用ChemiSorb2720型程序升温化学吸附仪对样品进行 $\text{H}_2$ 的程序升温还原(TPR)分析,样品的质量为 $20\text{ mg}$ ,还原气体为 $5\%\text{H}_2$ 和平衡氩气,升温速率 $10^\circ\text{C/min}$ 。用Autochem II 2920型程序升温化学脱附仪进行 $\text{NH}_3$ 的程序升温脱附(TPD)分析,样品质量为 $50\text{ mg}$ ,预吸附过程采用 $10\%\text{NH}_3$ 和平衡氩气,脱附过程升温速率 $10^\circ\text{C/min}$ ;用ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪对样品进行金属元素的化学环境与结合方式的分析,X射线源为 $\text{AlK}_\alpha$ ,结合能参照 $\text{C1s}$   $284.6\text{ eV}$ 来校正,结合能步长为 $0.050\text{ eV}$ 。

将适量催化剂置于焊有多孔烧结板的石英管中,用石英棉压紧后将其置于卧式恒温炉中,在恒定温度下通入 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NH}_3$ 和合成空气的混合气,进行SCR催化实验,混合气 $[\text{NO}_x]=[\text{NH}_3]=300\text{ }\mu\text{L/L}$ , $\text{O}_2$ 体积分数 $11.5\%$ ,在空速 $10000/\text{h}$ 条件下研究各样品的催化效果。用CLD60型氮氧化物分析仪检测吸附后气体中的 $\text{NO}_x$ 浓度,为了避免尚未反应的氨对 $\text{NO}_x$ 分析仪的干扰,在进入 $\text{NO}_x$ 分析仪前反应尾气通过一个装填有多孔二氧化硅小球的洗气瓶以脱除氨气,该多孔二氧化硅小球负载有 $10\%$ 的磷酸。在研究催化效果与温度的过程中,在某温度下稳定 $1\text{ h}$ 后读取反应尾气的 $\text{NO}_x$ 浓度。为了表征样品的耐硫能力,在 $200^\circ\text{C}$ 下进行SCR反应,在 $\text{NO}_x$ 转化率(实验条件同前)稳定后通入 $\text{SO}_2$ 和氮气的混合气,此时体系中 $\text{O}_2$ 浓度 $9.2\%$ , $[\text{SO}_2]=200\text{ }\mu\text{L/L}$ ,空速 $12000/\text{h}$ 。待反应的 $\text{NO}_x$ 转化率出现平台时切断 $\text{SO}_2$ 气流,待体系反应转化率不断上升而后相对稳定时再通入 $\text{SO}_2$ 和氮气的混合气直至 $\text{NO}_x$ 转化率出现平台,再切断 $\text{SO}_2$ 气流,等待反应效果上升至稳定,表征整个过程中SCR反应的 $\text{NO}_x$ 转化率情况。

## 2 结果和讨论

### 2.1 BET分析

表1给出了空白二氧化硅载体和各样品的BET分析结果,可见二氧化硅载体的比表面为 $375\text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容为 $0.81\text{ mL/g}$ ,经过掺杂后的各样品的比表面降低至 $360\text{ m}^2/\text{g}$ 左右,各样品的孔容均在 $0.77\text{ mL/g}$ 左右。因为Mn、Cr、Fe、V、Co和Cu的原子序数比较接

表1 不同金属离子负载所得样品的比表面、平均孔径和累积孔容  
Table 1 BET surface area, average pore size and pore volume of the as-made samples doped with various metal ions

Sample	BET surface area /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Average pore size /nm	Pore volume <sup>1)</sup> /mL·g <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub> support	375.009	4.34	0.8146
Cr-Zr-Ce	370.948	4.24	0.8077
Mn-Zr-Ce	361.879	4.22	0.7788
V-Zr-Ce	369.467	3.98	0.7345
Fe-Zr-Ce	369.246	4.02	0.7810
Co-Zr-Ce	361.771	4.20	0.7969
Cu-Zr-Ce	368.375	4.16	0.7035

Note: <sup>1)</sup>Cumulative pore volume of pores between 1.5–150 nm

近, 原子量和离子尺寸相差不大, 各样品在总负载量相同的情况下其比表面结果非常接近。从表1还可见, 随着催化组分的负载样品的平均孔径有所降低。这表明, 多金属氧化物的催化组分主要填充于多孔二氧化硅小球的孔道内部, 从而导致孔容的减少和平均孔径的降低。

2.2 XRD 分析

图1给出了各样品的XRD分析谱图。由图1可见, 各样品均在22°附近出现了明显的无定形峰包, 是无定形二氧化硅载体的XRD衍射结果。其中Cu-Zr-Ce和Co-Zr-Ce在分别出现CuO和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的衍射峰的同时, 还出现了明显的CeO<sub>2</sub>的衍射峰, ZrO<sub>2</sub>则可能因为溶于CeO<sub>2</sub>形成固溶体而没有表现出明显的衍射峰。样品Fe-Zr-Ce、Mn-Zr-Ce和Cr-Zr-Ce均只表现出了CeO<sub>2</sub>的衍射峰, 其中相应过渡金属氧化物的衍射峰都没有出现。这表明, 在当前的金属原子配比条件下Fe、Mn和Cr的氧化物可以固溶于CeO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>构成的萤石相晶格中并形成固溶体<sup>[9]</sup>, 而Cu和Co的氧化物则不能全部容纳于CeO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>构成的萤石相晶格中。因此, 在XRD谱图中显示出了单独的氧化物相的衍射。样品V-Zr-Ce则比较特别, 没有明显的可归属的衍射峰存在, 说明V的氧化物干扰了CeO<sub>2</sub>的相态, 使样品中的复合氧化物催化组分的晶相在XRD分析中难以辨别。

2.3 SCR催化效果

图2给出了各样品在100~300℃下的SCR催化效果。由图可知, 除了V-Zr-Ce外其他样品均在100~300℃表现出了倒U型的反应效果曲线: 在较低温度范围内(<200℃), 各样品的催化能力随着温度的升高而提高, 而在200~300℃各样品的催化性能

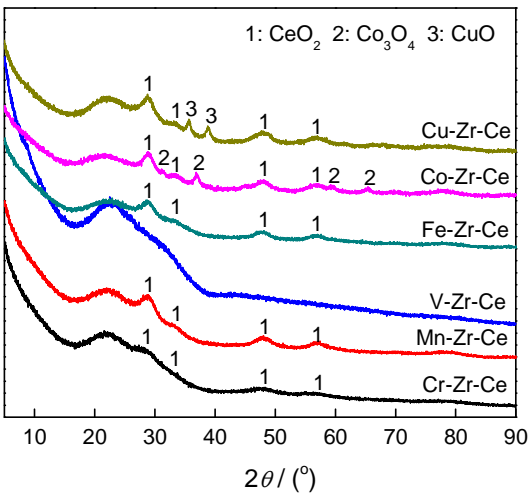


图1 样品的XRD谱  
Fig.1 XRD spectra of sample

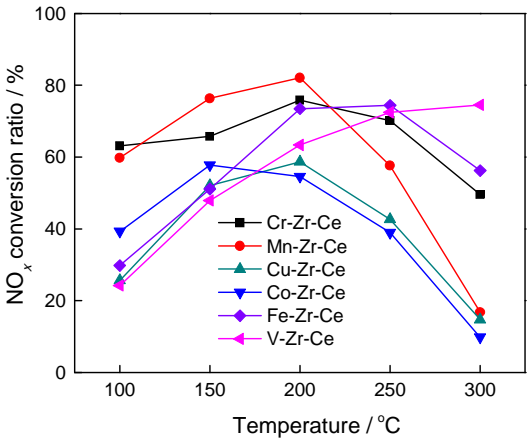


图2 样品在100~300℃范围内的催化效果曲线  
Fig.2 Catalytic results of various sample in temperature range of 100–300℃

随着反应温度的升高而降低, 其中Co-Zr-Ce样品在150℃具有最高的催化活性在升温条件下骤降。样品Mn-Zr-Ce在低于200℃表现出较好的催化活性,

chinaXiv:202303.10716v1



但在温度高于 200℃ 后其催化活性急剧降低。可见其低温催化性能较好, 而高温催化性能较差; 样品 Fe-Zr-Ce 在低温 (<200℃) 范围内催化活性较低, 在 200-300℃ 表现出了较高的催化活性, 但在 300℃ 催化性能已经有所下降。样品 V-Zr-Ce 在整个温度范围内均表现出了不断随温度上升的催化活性, 可见 V 和 Zr/Ce 氧化物形成的催化剂更适合在高温下催化 SCR 反应。这可能与 V 氧化物在高温下稳定结合氨的较强表面酸位有关。样品 Cu-Zr-Ce 和 Co-Zr-Ce 在 100-300℃ 催化能力均较低, 不适合开发低温 SCR 催化剂; 总体上: 样品 Cr-Zr-Ce 在 100-250℃ 均有较好的催化效果, 比较适合用来催化低于 300℃ 的 SCR 反应, 其适用温度范围也比较宽。

#### 2.4 H<sub>2</sub>-TPR 分析

为了分析表征各样品的氧化能力, 对样品进行了 H<sub>2</sub>-TPR 测试, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 样品 Cu-Zr-Ce 在 150-220℃ 出现了显著的还原峰。Morettia<sup>[10]</sup> 对 Cu/Ce 复合氧化物在 200℃ 附近的 TPR 峰进行了分析: 低于 200℃ 的还原峰归属为高度分散的 CuO 的还原; 220℃ 还原峰归属为在 CeO<sub>2</sub> 晶格中替代掺杂和取代掺杂的 CuO 的还原; 240℃ 附近的还原峰归属为单独的 CuO 颗粒的还原。从图 3 还可知, 样品 Cu-Zr-Ce 中的 CuO 可能以高度分散的 CuO 颗粒和在 CeO<sub>2</sub> 晶格中替代掺杂和取代掺杂的 CuO 这两种形式。样品 Co-Zr-Ce 在 300℃ 前后分别出现了两个 TPR 还原峰, 其中低于 300℃ 的还原峰可以归属为和 CeO<sub>2</sub> 发生相互作用 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原, 而高于 300℃ 的还原峰则可以归属为 CoO 被还原为 Co 的信号峰, 高于 500℃ 出现的微弱还原峰可能对应 CeO<sub>2</sub> 表面氧物种的还原<sup>[11]</sup>。样品 Fe-Zr-Ce 在 400℃ 前后出现了两个非常接近 TPR 还原峰, 其位置和形态和文献<sup>[12]</sup>报道的 Fe/Ce 复合氧化物非常接近, 可能

是与 CeO<sub>2</sub> 相作用的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原峰。样品 V-Zr-Ce 在 550℃ 附近出现了一个显著的还原峰, 可能来自样品表面钒物种的还原<sup>[13]</sup>。该还原峰位置前移, 可能与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 固溶体的相互作用有关。样品 Mn-Zr-Ce 在 200-400℃ 出现了平缓的还原峰, 其相对位置和文献<sup>[14]</sup>报道的 Mn/Ce 二元氧化物的 TPR 还原峰很接近, 可能是 Mn-O-Ce 固溶体中 Mn<sup>3+</sup> 的还原和 Mn<sup>3+</sup> 与 Ce<sup>4+</sup> 协同作用导致的还原产生的还原峰。样品 Cr-Zr-Ce 在 260-350℃ 出现了明显的还原峰, 与文献<sup>[15]</sup>报道的情况很类似, 可能源自固溶于 CeO<sub>2</sub> 的 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>6+</sup> 的还原。比较所有样品的 TPR, 其氧化能力与 SCR 催化效果并没有直接的联系。样品 Cu-Zr-Ce 具有最强氧化能力, 但其 SCR 效果较差; 样品 Mn-Zr-Ce 的 TPR 曲线扁平, 但在低温下表现出了较好的 SCR 催化效果; 样品 Fe-Zr-Ce 和 V-Zr-Ce 在较高温度下才产生还原峰, 这一定程度上解释了这两个样品需要较高温度才能获得相对较好 SCR 效果的现象。虽然 Cr-Zr-Ce 的氧化能力一般, 但却在 100-300℃ 之间都表现出了相对较好的 SCR 催化效果。由此可见, 样品 SCR 催化效果不但与其氧化能力相关, 也很可能与其表面酸位的强度和多少有关。

#### 2.5 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

为了分析表征的表面酸位, 对样品进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 测试, 分析结果如图 4 所示。由图 4 可知, 多孔二氧化硅载体在 110℃ 处有明显的氨脱附峰。其原因是, 高比表面的二氧化硅小球载体具有一定的表面弱酸位, 可对氨产生一定的弱吸附。样品 Cu-Zr-Ce 除了 110℃ 左右二氧化硅载体的脱附峰外, 可能在 180℃ 和 290℃ 附近出现了两个脱附峰, 前者导致二氧化硅载体的脱附峰尾部上扬并与之合并呈现出平台状, 可见该样品中 Cu、Zr 和 Ce 三元氧化物导致

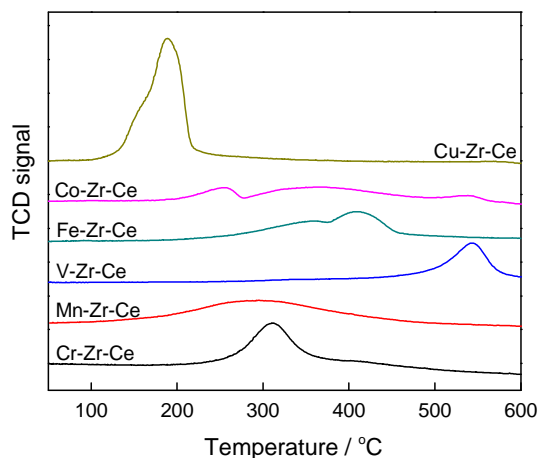


图 3 样品的 H<sub>2</sub> 程序升温还原曲线  
Fig.3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of various samples

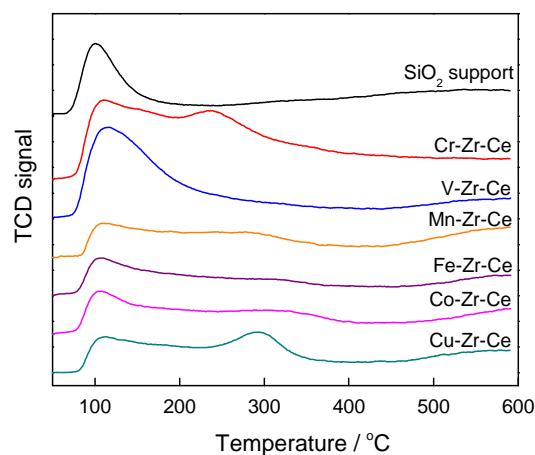


图 4 样品的 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附曲线  
Fig.4 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of various samples

了弱酸位和中强酸位。Co-Zr-Ce、Fe-Zr-Ce和Mn-Zr-Ce三个样品的NH<sub>3</sub>-TPD图线非常类似,在110℃附近的二氧化硅载体脱附峰被后续的脱附信号所影响而出现了平台,一直延伸至400℃左右(Fe-Zr-Ce和Co-Zr-Ce)和350℃左右(Mn-Zr-Ce),其中Mn-Zr-Ce样品在300℃左右的平台高度略高,相对应的中强酸位数量略多。V-Zr-Ce样品的NH<sub>3</sub>-TPD图线只在120℃左右出现了一个明显的脱附峰,强度较高且有拖尾。这可能是V、Zr、Ce的三元复合氧化物在150–300℃附近产生的脱附信号<sup>[16]</sup>与二氧化硅载体的脱附信号叠加的结果,其峰强明显高于Mn-Zr-Ce、Fe-Zr-Ce、Co-Zr-Ce和Cu-Zr-Ce各样品。样品Cr-Zr-Ce的NH<sub>3</sub>-TPD图线比较特别:在120℃和270℃附近出现了两个脱附峰,强度均很高。这说明,该样品在弱酸(<230℃)和中强酸(230℃–370℃)范围内均有丰富的酸位。这可能源自铬氧化物偏酸性的化学特性,也可能和Zr/Ce二元氧化物与铬氧化物的相互作用有关。综合以上结果,酸性位点的丰富程度和相对强弱对SCR催化效果具有一定的影响。样品Cr-Zr-Ce具备弱酸和中强酸位,且酸性位点数量较多,因此在100–300℃均有比较稳定的SCR催化效果。酸性位点以结合NH<sub>3</sub>分子的方式促进SCR反应的进行,其结合方式有离子型结合(形成NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)和形成络合物两种方式,分别对应于强酸性位点和弱酸性位点,这也导致了进一步SCR反应的不同机理和途径。

## 2.6 XPS分析

为了分析表征样品中活性组分的价态和结合方式,对各样品进行了XPS分析,主要分析各种过渡金属氧化物的状态和样品中CeO<sub>2</sub>的存在形式,结果如图5和6所示。图5给出了6种过渡金属元素的2p结合能谱图。由图5a可知,样品Cr-Zr-Ce的铬氧化物主要以Cr(III)和Cr(VI)两种状态存在,其中586.4 eV和577.2 eV附近的结合能峰可以归属于Cr(III)的2p<sub>1/2</sub>和2p<sub>3/2</sub>结合能<sup>[17,18]</sup>,而588.7 eV和579.7 eV附近的结合能峰可归属于Cr(VI)的2p<sub>1/2</sub>和2p<sub>3/2</sub>结合能<sup>[19,20]</sup>。III价和VI价的结合能峰面积各占70.7%和29.3%,表明材料的表面元素中Cr(VI)占有一定的比例,这也解释了该样品在NH<sub>3</sub>-TPD测试中表现出了较多的弱酸和中强酸位点。Cr(III)和Cr(VI)两种氧化态共存也许是该样品具有较好SCR催化性能的原因,而Cr(VI)的产生可能与Zr/Ce氧化物显著的储氧和供氧能力有关。由图5b可知,样品Co-Zr-Ce中的钴氧化物主要以Co(III)和少量Co(II)的状态存在,其2p<sub>1/2</sub>和2p<sub>3/2</sub>结合能分别在795.9 eV、780.7 eV和796.5 eV、

782.7 eV<sup>[21–23]</sup>附近。样品Cu-Zr-Ce的XPS分析结果表明,Cu主要以CuO的形式存在,其他价态的Cu氧化物在表面元素中几乎不可见,可能也是由于Zr/Ce二元氧化物显著的储氧和供氧能力限制了低价Cu氧化物(Cu<sub>2</sub>O)的产生。由图5d可知,样品Fe-Zr-Ce的铁元素主要以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和少量Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的形式存在<sup>[24]</sup>。而Mn-Zr-Ce样品中Mn元素则主要以MnO<sub>2</sub>和少量的Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的形式存在<sup>[25]</sup>。样品V-Zr-Ce的V元素XPS如图5f所示,可见V元素主要以V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>两种价态存在,其2p<sub>3/2</sub>结合能分别在518.3 eV和517.2 eV<sup>[26,27]</sup>附近。以上结果表明,Zr/Ce氧化物掺杂的过渡金属元素主要以较高价态的氧化物的形式存在,而高价的Cr(VI)可能是样品Cr-Zr-Ce具有较多中强酸性位点的原因。

为了表征样品中Ce元素的存在形式和价态,对各样品的Ce3d XPS谱图进行了拟合和比较,结果如图6所示。其中IV1、IV2、IV3、IV4、IV5和IV6可以归属于Ce(IV)物种,而III1和III2则可以归属于Ce(III)物种。由图6可见,各样品中Ce(III)的含量不同:Cr-Zr-Ce、V-Zr-Ce、Mn-Zr-Ce和Fe-Zr-Ce中的Ce(III)物种含量略高,而Cu-Zr-Ce和Co-Zr-Ce中Ce(III)物种含量略低。Martínez<sup>[28]</sup>认为Ce(III)对于SCR的反应有促进作用,因为NO<sub>x</sub>的还原过程会伴随着Ce(III)↔Ce(IV)的变价过程。从图6还可见,样品Cu-Zr-Ce和Co-Zr-Ce在所有温度范围内SCR效果较差,可能与其Ce(III)物种含量略低有关。另外,XRD分析结果表明,这两个样品中有单独的过渡金属氧化物相,而其他样品中的过渡金属氧化物(除V-Zr-Ce外)则以固溶体的形式掺杂在CeO<sub>2</sub>萤石相的晶格中。以固溶体形式存在的过渡金属氧化物可能对NO<sub>x</sub>的催化还原有更好的效果,因为这些金属氧化物以分子水平分散CeO<sub>2</sub>晶格中,使CeO<sub>2</sub>表面产生了更多的活性氧和酸性位点,这都有利于SCR反应的进行。样品Cr-Zr-Ce和V-Zr-Ce中Ce(III)的含量较高,可能与其中过渡金属离子价态较高有关:当Cr(VI)和V(V)固溶入铈氧化物时,其较高的价态导致更多晶格氧与之结合,使临近的Ce(IV)易于变价为Ce(III)并稳定存在。此外,高价态的过渡金属元素和较多的Ce(III)可能共同促进了SCR反应的进行。因此,本文使用的3种含有高价态过渡金属元素的样品Mn-Zr-Ce、V-Zr-Ce和Cr-Zr-Ce分别在低温段(<200℃)、高温段(>250℃)和全温度段(100℃–300℃)有较好的催化效果。

## 2.7 耐硫性分析

选择样品Cr-Zr-Ce、Mn-Zr-Ce和V-Zr-Ce进行

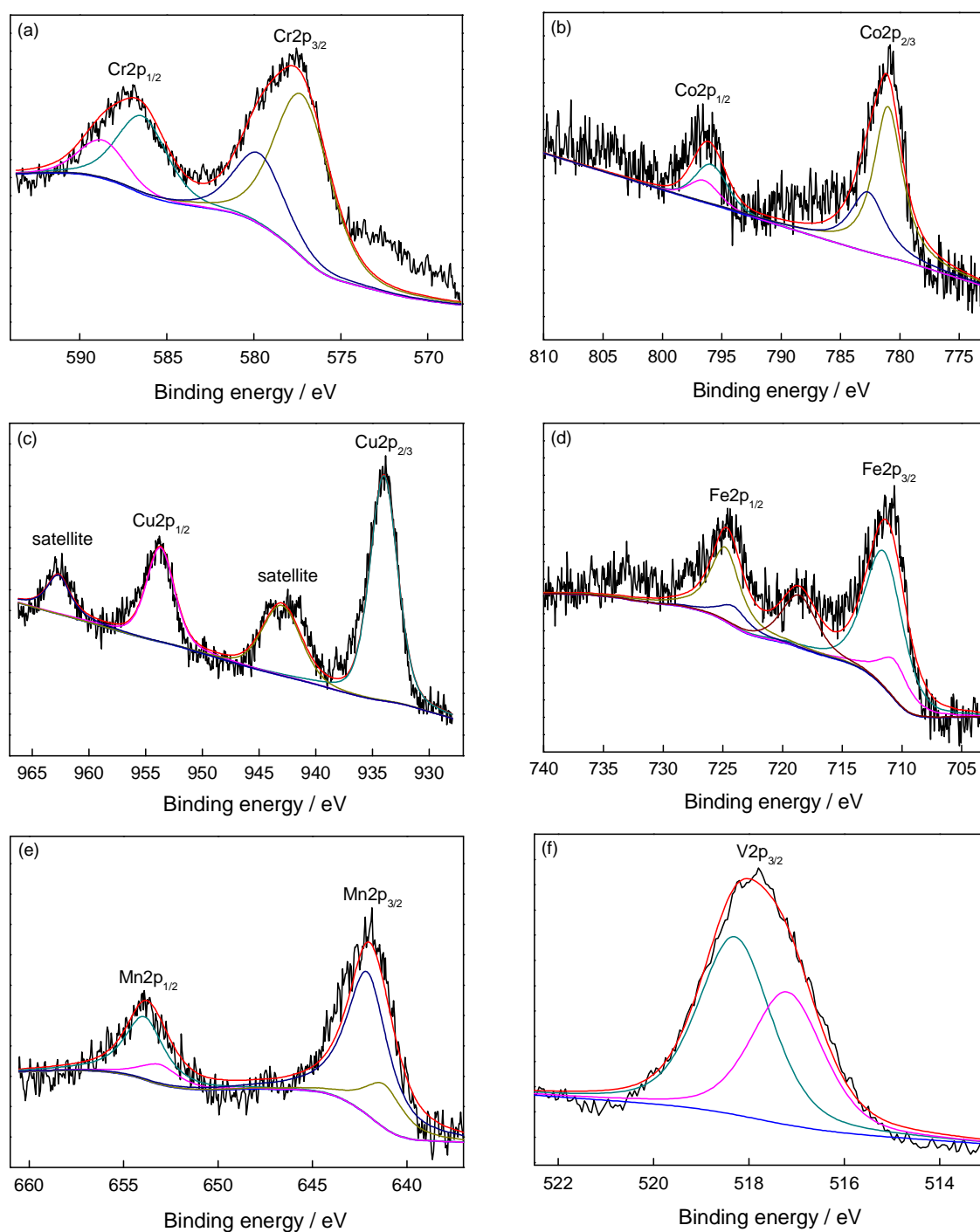


图5 各样品中过渡金属元素的2p XPS谱图

Fig.5 2p XPS spectra of various transition metals in as-made samples

了耐硫性能研究。在SCR反应进行一段时间后向反应体系中通入 $\text{SO}_2$ 一段时间,然后切断 $\text{SO}_2$ 气流,如此反复两次,得到的实验结果如图7所示。可以看出,3种样品的活性在 $200^\circ\text{C}$ 均因 $\text{SO}_2$ 的引入显著下降,但是当 $\text{SO}_2$ 气流切断后3种样品的SCR性能均可较快恢复。Cr-Zr-Ce和V-Zr-Ce样品在两次通入 $\text{SO}_2$ 后恢复了反应初期的SCR催化效果,而样品Mn-Zr-Ce则在两次通入 $\text{SO}_2$ 后催化活性比初期略有降低。这表明,样品Cr-Zr-Ce和V-Zr-Ce的耐硫性较

好,可能与两个样品中 $\text{CrO}_x$ 和 $\text{VO}_x$ 的酸性较强且不易与 $\text{SO}_2$ 形成高稳定化合物有关。实验结果还表明,V-Zr-Ce样品在通入 $\text{SO}_2$ 的初期发生SCR效果的短时提高,与文献[29]的结果吻合。因为 $\text{SO}_2$ 的引入在一定程度上提高了 $\text{VO}_x$ 表面的Brønsted酸的酸度,这些少量吸附 $\text{SO}_2$ 的表面酸性位点更容易和 $\text{NH}_3$ 形成牢固的吸附,从而促进SCR反应的进行。但是这种现象在样品Cr-Zr-Ce和Mn-Zr-Ce的情况中均没有出现,其原因可能是这两个样品表面的 $\text{CrO}_x$ 和



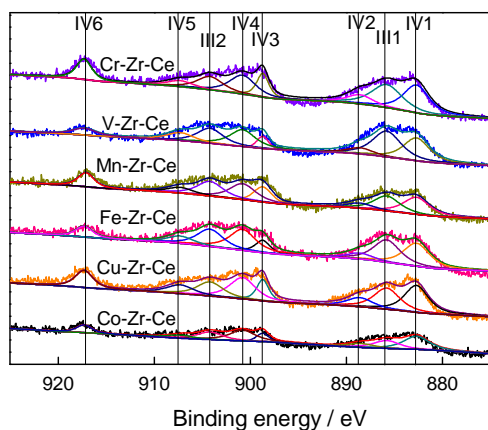


图6 各样品中Ce元素的3d XPS谱图  
Fig.6 3d XPS spectra of Ce in various samples

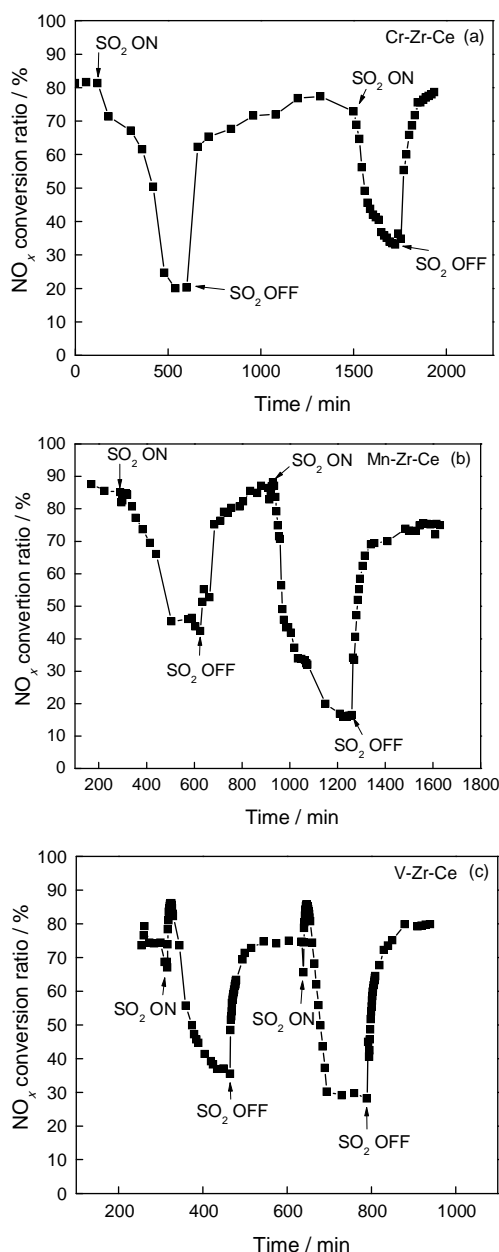


图7 样品Cr-Zr-Ce、Mn-Zr-Ce和V-Zr-Ce的耐硫性  
Fig.7 Sulphur resistance of sample Cr-Zr-Ce (a), Mn-Zr-Ce (b) and V-Zr-Ce (c)

$\text{MnO}_x$ 的配位数不够高,与 $\text{SO}_2$ 发生吸附结合后其酸位点不再拥有剩余的空轨道以容纳 $\text{NH}_3$ 提供的孤对电子。因此 $\text{NH}_3$ 的吸附被抑制,使SCR催化效果降低。

### 3 结 论

1. 在6种过渡金属和Ce/Zr二元氧化物复合的三元SCR催化剂中,使用Cr的样品在100-300℃均有较好的SCR催化活性;使用Mn的样品在低温下催化活性较高,但是在高温下催化活性迅速恶化;使用V的样品在低温下催化活性很低,但在高温下催化活性提高。

2. SCR效果很差的Cu-Zr-Ce其氧化能力反而最强,高温SCR活性好的V-Zr-Ce具有最低的氧化能力,催化活性比较稳定的Cr-Zr-Ce在310℃左右出现了显著的还原峰,其他样品分别在200-450℃出现了还原峰,表明其SCR催化能力并不与氧化能力直接相关。Cr-Zr-Ce兼具弱酸位和中强酸位,且酸位数量较多。

3. Cu-Zr-Ce中Cu主要以CuO形式存在,Fe-Zr-Ce中Fe主要以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 形式存在,Co-Zr-Ce中Co主要以 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的形式存在,Mn-Zr-Ce中Mn主要以 $\text{MnO}_2$ 的形式存在,而V-Zr-Ce中V兼具 $\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{V}_2\text{O}_3$ 两种存在形式,Cr-Zr-Ce中Cr兼具 $\text{CrO}_3$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 两种存在形式。样品中过渡金属元素的价态越高相应的Ce(III)的含量就越多,且SCR效果越好。Mn-Zr-Ce、Cr-Zr-Ce和V-Zr-Ce三种样品均具有一定的耐硫性,其中Cr-Zr-Ce和V-Zr-Ce的耐硫性比Mn-Zr-Ce的好。

### 参 考 文 献

- 1 ZHU Tong, SHANG Jing, ZHAO Defeng, The roles of heterogeneous chemical processes in the formation of an air pollution complex and gray haze, *Sci. China-Chem.*, **40**(12), 1731(2010)  
(朱 彤, 尚 静, 赵德峰, 大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用, *中国科学: 化学*, **40**(12), 1731(2010))
- 2 Q. Liu, Y. Sun, B. Hu, Z. R. Liu, S. Akio, Y. S. Wang, In situ measurement of PM1 organic aerosol in Beijing winter using a high-resolution aerosol mass spectrometer, *Chin. Sci. Bull.*, **57**(7), 819 (2012)
- 3 W. S. Kijlstra, D. S. Brands, E. K. Poels, A. Blik, Kinetics of the selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts at low temperature, *Catal. Today*, **50**, 133(1999)
- 4 P. R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, P. G. Smirniotis, Surface characterization studies of  $\text{TiO}_2$  supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$ , *Appl. Catal., B Environ.*, **76**(S1-2), 123(2007)
- 5 T. Y. Du, H.X. Qu, Q. Liu, Q. Zhong, W.H. Ma, Synthesis, activity and hydrophobicity of Fe-ZSM-5@silicalite-1 for  $\text{NH}_3$ -SCR, *Chem. Eng. J.*, **262**, 1199(2015)
- 6 LIU Haidi, LI Weiman, HUANG Yiping, CHEN Yunfa, Reaction

- mechanism of  $\text{NH}_3$ -selective catalytic reduction for NO on  $\text{CrO}_x$ - $\text{CeO}_2$  binary oxide, *Chinese J. Inorg. Chem.*, **29**(11), 2399(2013)  
(刘海弟, 李伟曼, 黄亿苹, 陈运法,  $\text{CrO}_x$ - $\text{CeO}_2$  二元氧化物表面 NO 的  $\text{NH}_3$  催化还原反应机理, *无机化学学报*, **29**(11), 2399(2013))
- 7 D.Wang, Y. Jangjou, Y. Liu, M. K. Sharma, J.Y. Luo, J. H. Li, K. Kamasamudram, W. S. Epling, A comparison of hydrothermal aging effects on  $\text{NH}_3$ -SCR of  $\text{NO}_x$  over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts, *Appl. Catal., B Environ.*, **165**, 438(2015)
  - 8 H. F. Huang, L. L. Jin, H. F. Lu, H. Yu, Y. J. Chen, Monolithic Cr - V/ $\text{TiO}_2$ /cordierite catalysts prepared by in-situ precipitation and impregnation for low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR reactions, *Catal. Commun.*, **34**, 1(2013)
  - 9 M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima,  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  binary oxides for catalytic NO, sorption at low temperatures. Sorptive removal of  $\text{NO}_x$ , *Chem. Mater.*, **12**, 3158(2000)
  - 10 E. Morettia E, L. Storaro, A. Talona, M. Lenarda, P. Riello, R. Fratini, M. D. V. M. D. Yuso, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, F. Ternero, A. Caballero, J.P. Holgado, Effect of thermal treatments on the catalytic behaviour in the CO preferential oxidation of a CuO- $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  catalyst with a flower-like morphology, *Appl. Catal. B Environ.*, **102**, 627(2011)
  - 11 Sh. H. Zeng, X. J. Fu, T. Zh. Zhou, X. M. Wang, H. Q. Su, Influence of pore distribution on catalytic performance over inverse  $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts for  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  reforming, *Fuel Process. Technol.*, **114**, 69(2013)
  - 12 S. M. Mousavi, A. Niaei, M. J. I. Gomez, D. Salari, P. N. Panahi, V. Abaladejo-Fuentes, Characterization and activity of alkaline earth metals loaded  $\text{CeO}_2$ - $\text{MO}_x$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) mixed oxides in catalytic reduction of NO, *Mater. Chem. Phys.*, **143**, 921(2014)
  - 13 X. D. Gu, J. Zh. Ge, H. L. Zhang, A. Auroux, J. Y. Shen, Structural, redox and acid-base properties of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$  catalysts, *Thermochimica. Acta*, **451**(1-2), 84(2006)
  - 14 Zh. Wang, G. L. Shen, J. Q. Li, H. D. Liu, Q. Wang, Y. F. Chen, Catalytic removal of benzene over  $\text{CeO}_2$ - $\text{MnO}_x$  composite oxides prepared by hydrothermal method, *Appl. Catal. B Environ.*, **138-139**, 253(2013)
  - 15 H. D. Liu, L. Q. Wei, R. L. Yue, Y. F. Chen,  $\text{CrO}_x$ - $\text{CeO}_2$  binary oxide as a superior catalyst for NO reduction with  $\text{NH}_3$  at low temperature in presence of CO, *Catal. Commun.*, **11**, 829(2010)
  - 16 Zh. M. Liu, Sh. X. Zhang, J. H. Li, J. Zh. Zhu, L. L. Ma, Novel  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  catalyst with low vanadium loading for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{NH}_3$ , *Appl. Catal. B Environ.*, **158-159**, 11(2014)
  - 17 E. Agostinelli, C. Battistoni, D. Fiorani, G. Mattogno, M. Nogues, An XPS study of the electronic structure of the  $\text{ZnxCd}_{1-x}\text{Cr}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) spinel system, *J Phys. Chem. Solids*, **50**, 269(1989)
  - 18 E. Paparazzo, E. Severini, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellon, A. A. G. Tomlinson, Surface chemistry of chromia-pillared tin and zirconium phosphate materials: an X-ray photoelectron spectroscopic study, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1175(1992)
  - 19 E. Desimoni, C. Malitesta, P. G. Zamboni, J. C. Riviere, An x-ray photoelectron spectroscopic study of some chromium-oxygen systems, *Surf. Interface Anal.*, **13**, 173(1988)
  - 20 A. Rahman, M. H. Mohamed, M. Ahmed, A. M. Aitani, Characterization of chromia/alumina catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy, proton induced X-ray emission and thermogravimetric analysis, *Appl. Catal. A*, **121**(2), 203(1995)
  - 21 B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, XPS studies of solvated metal atom dispersed (SMAD) catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 855(1991)
  - 22 J. H. Baek, J. Y. Park, A. R. Hwang, Y. C. Kang, Spectroscopic and Morphological Investigation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Microfibers Produced by Electrospinning Process, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**(4), 1242(2012)
  - 23 J. P. Bonnelle, J. Grimblot, A. J. D'huysser, Influence de la polarisation des liaisons sur les spectres esca des oxydes de cobalt, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **7**, 151(1975)
  - 24 T. Yamashita, P. Hayes. Analysis of XPS spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2441(2008)
  - 25 G. C. Allen, S. J. Harris, J. A. Jutson, J. M. Dyke, A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.*, **37**, 111(1989)
  - 26 R. Gopalakrishnan, B. V. R. Chowdari, K. L. Tan, Electrical and structural characterization of the  $\text{xCuO}:(1-x)\text{V}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, **53**, 1168(1992)
  - 27 N. K. Nag, F. E. Massoth, ESCA and gravimetric reduction studies on  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{V}/\text{SiO}_2$  catalysts *J. Catal.*, **124**, 127(1990)
  - 28 A. Martínez-Arias, J. Soria, J. C. Conesa, X. L. Seoane, A. Arcoya, R. Cataluna, NO reaction at surface oxygen vacancies generated in cerium oxide, *J. Chem.Soc. Faraday Trans*, **11**(11), 1679(1995)
  - 29 I. Giakoumelou, C. Fountzoulab, C. Kordulis, S. Boghosian, Molecular structure and catalytic activity of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalysts for the SCR of NO by  $\text{NH}_3$ : In situ Raman spectra in the presence of  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , NO,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{SO}_2$ , *J. Catal.*, **239**(1), 1(2006)